

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年1 月30 日 (30.01.2003)

PCT

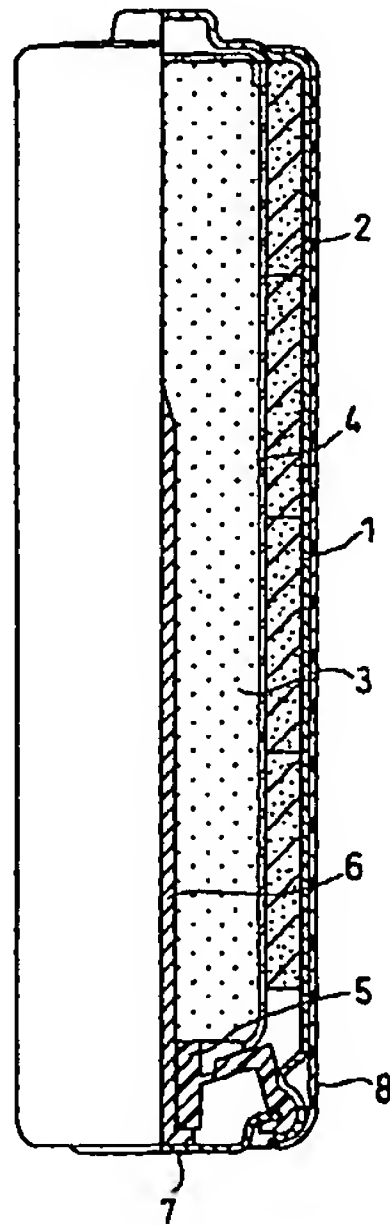
(10) 国際公開番号  
WO 03/009406 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/06, 6/06, 2/16 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電  
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04827 TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市  
大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).  
(22) 国際出願日: 2002 年5 月17 日 (17.05.2002)  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤原 修治  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (FUJIWARA, Shuji) [JP/JP]; 〒572-0055 大阪府 寝屋  
川市 御幸東町 3 0 - 2 3 松榮 寮 4 2 0 Osaka (JP).  
(30) 優先権データ: 野矢 重人 (NOYA, Shigeto) [JP/JP]; 〒572-0048 大阪  
府 寝屋川市 大和町 8 - 2 3 Osaka (JP). 向井 保雄  
特願2001-220404 2001 年7 月19 日 (19.07.2001) JP (MUKAI, Yasuo) [JP/JP]; 〒570-0004 大阪府 守口市 淀  
特願2001-261176 2001 年8 月30 日 (30.08.2001) JP

[続葉有]

(54) Title: ALKALINE DRY BATTERY

(54) 発明の名称: アルカリ乾電池



(57) Abstract: An alkaline dry battery which is low in the possibility of electrolyte leakage and excellent in discharge performance, and which is not likely to cause internal shorting, wherein zinc powder includes 65-75 wt.% of first zinc particles having particle sizes larger than  $75 \mu\text{m}$  and up to  $425 \mu\text{m}$ , and 25-35 wt.% of second particles having particle sizes up to  $75 \mu\text{m}$ .

(57) 要約:

WO 03/009406 A1

電解液の漏洩の可能性が低く、かつ放電性能に優れたアルカリ乾電池、  
ならびに薄いセパレータを用いても内部短絡を起こしにくいアルカリ乾  
電池を得るべく、亜鉛粉末として粒径が  $75 \mu\text{m}$  を超え  $425 \mu\text{m}$  以下  
の第1の亜鉛粒子を65～75重量%および粒径が  $75 \mu\text{m}$  以下の第2  
の亜鉛粒子を25～35重量%含むものを用いる。



江町 1-3 シャルマン淀江 2 0 5 Osaka (JP). 藤原 教子 (FUJIWARA, Michiko) [JP/JP]; 〒570-0034 大阪府守口市 西郷通 1-2 4-1 1 松健 3 1 3 Osaka (JP). 住山 真一 (SUMIYAMA, Shinichi) [JP/JP]; 〒573-0011 大阪府 枚方市 中宮山戸町 1 3-5 3 Osaka (JP). 大窪 威 (OKUBO, Takeshi) [JP/JP]; 〒573-0076 大阪府枚方市 東香里元町 3 1-4 8 Osaka (JP). 保科 康子 (HOSHINA, Yasuko) [JP/JP]; 〒573-1121 大阪府 枚方市 楠葉花園町 5-6-7 1 6 Osaka (JP).

(74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, BR, CA, CN, ID, IN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## アルカリ乾電池

## 技術分野

本発明は、放電性能および安全性に優れたアルカリ乾電池に関する。

## 背景技術

昨今の携帯電話およびデジタルカメラなどの携帯情報機器の進歩および発展にともない、強負荷放電が可能なアルカリ乾電池が望まれている。

これに対し、従来のアルカリ乾電池においては、強負荷放電特性を向上させるためゲル負極に含ませる亜鉛粉末の粒径を小さくすることが行われている。具体的には、亜鉛粉末の粒度分布において粒度の小さい亜鉛粒子の量を増やすことが行われている。これは、粒径の小さい亜鉛粒子の比表面積が大きいことに起因して、負極の反応効率が向上するためである。

しかし、このようにむやみに亜鉛粉末の粒径を小さくして反応効率を向上させると、電池をショートさせた場合に電池の表面温度が上昇し、電池内部で発生するガスの量が多くなり、結果として電池外部に電解液が漏洩する可能性が高くなってしまうという問題がある。

すなわち、従来技術においては、亜鉛粉末の粒径を小さくすることによる放電性能の向上と電池の安全性の維持とをバランスよく実現させるのが比較的困難であった。

また従来のアルカリ乾電池においては、負極活物質として粒径が75～425  $\mu\text{m}$ の亜鉛粒子を9割以上含む比較的粒径の大きい亜鉛粉末を用い、セパレータとしては300  $\mu\text{m}$ 程度のある程度の厚さのものを

いてきた。

ところが、上述のように、昨今の携帯電話などの携帯情報機器の進歩および発展にともない、強負荷放電が可能で寿命の長いアルカリ乾電池が望まれている。

この要望に対して、強負荷放電特性を向上させるために、セパレータの厚みを薄くして、セパレータの抵抗を小さくすることが検討されてきた。

しかし、従来の粒度の粗い亜鉛粉末を用いてセパレータの厚さを薄くすると、例えば  $3.9\ \Omega$ 、5分／日の強負荷間欠放電においては、電池の内部短絡が起きてしまうという問題があった。これは電池反応に伴って亜鉛粉末が酸化され、亜鉛の結晶が針状に成長し、セパレータを貫通して内部短絡が発生してしまうためである。

一方、強負荷放電特性を向上させるための別の取り組みとして、負極活物質として用いる亜鉛粉末において、粒径の小さい亜鉛粒子の比率を増加させるという取り組みが行われてきた。この取り組みの中で、亜鉛粉末における粒径の小さい亜鉛粒子の比率を増加させることにより電池の内部短絡を効果的に抑制し得ることがわかってきた。

そこで、本発明の第1の目的は、電解液の漏洩の可能性が低く、かつ放電性能に優れたアルカリ乾電池を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、亜鉛粉末の粒径とセパレータの厚さとの好ましい関係を導き出すことにより、セパレータを薄くしても内部短絡を起こしにくいアルカリ乾電池を提供することにある。

#### 発明の開示

上記の課題を解決するために、本発明は、亜鉛粉末を含む負極と、電解液と、セパレータと、正極とを具備するアルカリ乾電池において、前

記亜鉛粉末として、粒径が $7.5\text{ }\mu\text{m}$ を超え $42.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の第1の亜鉛粒子を60～80重量%および粒径が $7.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の第2の亜鉛粒子を40～20重量%含むものを用いる点に最大の特徴を有する。

前記亜鉛粉末が、粒径が $7.5\text{ }\mu\text{m}$ を超え $42.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の第1の亜鉛粒子を65～75重量%および粒径が $7.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の第2の亜鉛粒子を35～25重量%含む場合は、前記電解液が37.5～38.5重量%のKOHを含むのが好ましい。

また、前記セパレータの厚さが $190\sim 320\text{ }\mu\text{m}$ であるのが好ましい。ここでいうセパレータの厚さは、電池内における電解液吸収前のセパレータの総厚さである。通常は、より薄いセパレータを重ねて円筒状にし、一方の開口端を折り曲げて、最終的に筒型構成を有するセパレータを用いる。すなわち、本発明におけるセパレータの厚さとは、そのように構成されて電池内に收容されている電解液吸収前のセパレータの総厚さである。例えば、厚さ $X\text{ (}\mu\text{m)}$ のセパレータを2重にし円筒状にして電池内に收容している場合、セパレータの厚さは $2X\text{ (}\mu\text{m)}$ となる。

また、前記亜鉛粉末が、粒径が $7.5\text{ }\mu\text{m}$ を超え $42.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の第1の亜鉛粒子を65～75重量%および粒径が $7.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の第2の亜鉛粒子を35～25重量%含む場合、前記電解液が37.5～38.5重量%でKOHを含み、前記セパレータの厚さが $190\sim 320\text{ }\mu\text{m}$ であるのが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明のアルカリ乾電池の一例の一部を断面にした正面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明に係るアルカリ乾電池は、負極の亜鉛粉末として、その粒径が  $7.5\ \mu\text{m}$  を超え  $42.5\ \mu\text{m}$  以下の第1の亜鉛粒子を  $6.5\sim 7.5$  重量% および粒径が  $7.5\ \mu\text{m}$  以下を  $2.5\sim 3.5$  重量% の第2の亜鉛粒子を含む亜鉛粉末を用いることを最大の特徴とする。

以下に、かかる本発明における2つの好ましい実施の形態について説明する。

#### 実施の形態1

上述のように、従来の技術においては、電池の放電性能を向上させるという観点から、負極に添加する亜鉛粉末の粒径を小さくすることが行われていた。具体的には、 $7.5\sim 42.5\ \mu\text{m}$  の粒径を有する亜鉛粒子を  $9.5$  重量%、 $7.5\ \mu\text{m}$  未満の粒径を有する亜鉛粒子を  $5$  重量% 含む亜鉛粉末が用いられていた。また、電解液に用いられていた  $\text{KOH}$  水溶液の濃度は  $40$  重量% であった。

これに対し、本発明の実施の形態1に係るアルカリ乾電池は、亜鉛粉末を含む負極と、 $\text{KOH}$  を含む電解液と、二酸化マンガンおよび黒鉛粉末を含む正極とを具備し、前記亜鉛粉末は、その粒径が  $7.5\ \mu\text{m}$  を超え  $42.5\ \mu\text{m}$  以下の第1の亜鉛粒子を  $6.5\sim 7.5$  重量% および粒径が  $7.5\ \mu\text{m}$  以下を  $2.5\sim 3.5$  重量% の第2の亜鉛粒子を含み、前記電解液中の  $\text{KOH}$  濃度が  $37.5\sim 38.5\%$  である。

本発明者らは、粒度の小さい亜鉛粉末の量をむやみに増やすと放電性能は向上するが電池外への電解液の漏洩の可能性が比較的高くなってしまいうため、さらに電解液の濃度を低くすることにより、放電性能の向上を維持しつつ安全性にも優れる本発明の実施の形態1に係るアルカリ乾電池を完成するに至った。



すなわち、電解液中のKOH濃度を薄くすることで、電池のショート時における亜鉛の反応生成物の拡散を阻止し、ショート時の電池反応を抑制することで電池温度の上昇を抑え漏液の危険性を低減することができる。なお、KOH濃度を薄くし過ぎると、特に定電流の連続放電の保存性能が劣化するため、電解液中のKOH濃度が37.5～38.5重量%の範囲であるのが好ましい。

本発明の実施の形態1に係るアルカリ乾電池は、ゲル状負極に用いる亜鉛粉末および電解液として上述のものを用いるほかは、常法により作製すればよい。

例えば正極は、二酸化マンガ、黒鉛粉末およびKOH溶液などのアルカリ溶液を混合して正極合剤を得、常法により作製することができる。

## 実施の形態2

上述のように、従来の亜鉛粉末を用いつつセパレータの厚さを薄くすると、電池反応に伴って亜鉛粉末が酸化され、針状の結晶を形成し、この針状結晶がセパレータを貫通してしまうという問題があった。これに対し、本発明者らは、亜鉛粉末の粒度分布およびセパレータの厚さについて鋭意検討した。

特に、従来の負極活物質としての亜鉛粉末には、粒径が75～425 $\mu\text{m}$ の亜鉛粒子を9割以上含む亜鉛粉末が用いられていた。

これに対し、本発明の実施の形態2においては、粒径が75～425 $\mu\text{m}$ の第1の亜鉛粒子を60～80重量%および75 $\mu\text{m}$ 以下の第2の亜鉛粒子を20～40重量%含む亜鉛粉末を用いる。

亜鉛粒子の平均粒径を従来のものよりも大きくすると、電池反応に寄与する亜鉛粒子の面積が低減し、放電性能が低下してしまう。また、亜鉛粉末における粒径が75 $\mu\text{m}$ 以下の粒度の細かい第2の亜鉛粒子の量

を40重量%を超えて増加させると、得られる電池の短絡時の安全性が低下してしまう。

上述のような亜鉛粉末を用いることにより、内部短絡を誘発することなく電池内における前記セパレータの総厚さを $190 \sim 320 \mu\text{m}$ とすることができ、正極または負極の活物質量を増大させることができ、放電性能を向上させることができる。

ここで、セパレータの厚さが $320 \mu\text{m}$ を超える場合、電池内部を占めるセパレータの容積が増大し、結果として電池に含むことのできる活物質の量が減り、放電性能が低下してしまう。また、 $190 \mu\text{m}$ 未満の場合、間欠放電における内部短絡の発生頻度が高くなる。

なお、本発明の実施の形態2においていうセパレータの厚さは、電池内における電解液吸収前のセパレータの総厚さである。通常は、より薄いセパレータを重ねて円筒状にし、一方の開口端を折り曲げて、最終的に筒型構成を有するセパレータを用いる。すなわち、本発明の実施の形態2におけるセパレータの厚さとは、そのように構成されて電池内に收容されている電解液吸収前のセパレータの総厚さである。例えば、厚さ $X (\mu\text{m})$ のセパレータを2重にし円筒状にして電池内に收容している場合、セパレータの厚さは $2X (\mu\text{m})$ となる。

また、前記セパレータの密度は、 $0.35 \text{ g/cm}^3$ を超える密度のセパレータにおいては、電解液吸液後の膨潤が大きくなり、電池内のセパレータ占有体積が増大し、所望の活物質を充填することができなくなり、電池の容量が小さくなる。また、 $0.25 \text{ g/cm}^3$ 未満の密度のセパレータにおいては空隙部が増大し、電池反応に伴い生成される酸化亜鉛がセパレータを貫通して起こる内部短絡が発生しやすいという理由から、 $0.25 \sim 0.35 \text{ g/cm}^3$ であるのが好ましい。

加えて、前記セパレータを構成する繊維の繊維度は、0.5デニールよ



りも大きいと抄紙されたセパレータの空隙が大きく、電池反応に伴い生成される酸化亜鉛がセパレータを貫通して起こる内部短絡が発生しやすいという理由から、0.5デニール以下であるのが好ましい。なお、繊維とはセパレータを構成する主な繊維でありバインダーとしての繊維を除くものである。

なお、本発明の実施の形態2におけるセパレータを構成する材料としては、従来から用いられている種々のものを利用することができるが、耐アルカリ性、吸液性、保液性という理由から、ポリビニルアルコール繊維（ビニロン）およびレーヨン繊維を主とする不織布セパレータを用いるのが好ましい。

本発明の実施の形態2における正極は、例えば二酸化マンガ、黒鉛粉末およびKOH水溶液などのアルカリ水溶液を混合して正極合剤を得、常法により作製することができる。また、電解質についても従来からのものを用いることができる。

ここで、本発明に係るアルカリ乾電池の一部を断面にした正面図を図1に示す。

図1において、電池ケース1の内部には、短筒状のペレット形状に成形された正極合剤2、セパレータ4およびゲル状負極3が収容されている。電池ケース1としては、内面にニッケルメッキが施された鋼のケースなどを用いることができる。電池ケース1の内面には、複数個の正極合剤2が密着した状態で収容されている。正極合剤2のさらに内側にはセパレータ4が配され、さらにその内側にゲル状負極3が充填されている。

以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

## 実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 6

図 1 に示す構造を有する上記実施の形態 1 に係るアルカリ乾電池を作製すべく、正極合剤 2 はつぎのようにして作製した。まず、二酸化マンガと黒鉛とアルカリ電解液とを、90 : 6 : 1 の重量割合で混合し、得られた混合物を十分に攪拌した後にフレーク状に圧縮成形した。ついで、フレーク状の正極合剤を粉砕して顆粒状の正極合剤とし、顆粒状の正極合剤を篩によって分級し、10 ～ 100 メッシュの顆粒を中空円筒形に加圧成形してペレット状の正極合剤 2 を得た。

4 個の正極合剤 2 を電池ケース 1 内に挿入し、加圧治具によって正極合剤 2 を再成形して電池ケース 1 の内壁に密着させた。

上記のようにして電池ケース 1 内に配置された正極合剤 2 の中央に有底円筒形のセパレータ 4 を配置し、セパレータ 4 内へ所定量のアルカリ電解液を注入した。所定時間経過後、アルカリ電解液とゲル化剤と亜鉛合金粉末とを含むゲル状負極 3 をセパレータ 4 内へ充填した。

ゲル状負極 3 には、ゲル化剤であるポリアクリル酸ナトリウム 1 重量部、表 1 に示す濃度の水酸化カリウム水溶液 33 重量部、ならびに 66 重量部の亜鉛粉末を含むものを用いた。亜鉛粉末としては、表 1 に示す X 重量 % の  $75\text{ }\mu\text{m}$  以下の第 2 の亜鉛粒子および  $(100 - X)$  重量 % の粒径が  $75\text{ }\mu\text{m}$  を超え  $425\text{ }\mu\text{m}$  以下の第 1 の亜鉛粒子の混合物を用いた。

また、セパレータ 4 は、ポリビニルアルコール繊維とレーヨン繊維を重量比率 7 : 10 で混抄した不織布（厚さ  $220\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。

なお、用いたセパレータの密度は  $0.30\text{ g/cm}^3$ 、前記セパレータを構成する繊維の繊度は 0.3 デニールであった。なお、繊維の比率はこれに限られず、また、バインダーとして他の繊維を加えてもよい。

続いて、負極集電子 6 をゲル状負極 3 の中央に差し込んだ。なお、負

極集電子 6 には、ガスケット 5 および負極端子を兼ねる底板 7 を一体化させた。

そして、電池ケース 1 の開口端部を、ガスケット 5 の端部を介して、底板 7 の周縁部にかしめつけ、電池ケース 1 の開口部を封口した。最後に、外装ラベル 8 で電池ケース 1 の外表面を被覆して、本発明のアルカリ乾電池 1 ～ 6 および比較アルカリ乾電池 1 ～ 6 を得た。

#### [評価]

上記アルカリ乾電池 1 ～ 6 および比較アルカリ乾電池 1 ～ 6 のそれぞれについて、複数個の電池を用意し、以下のようにして評価を行った。

##### ①漏液数

アルカリ乾電池を 4 本用意し、4 本の電池を直列につないで常温でショートさせて閉回路を形成して 24 時間放置した。その後回路を開いて 3 日間放置して漏液した電池の数を数え、漏液率  $\{(\text{漏液した電池} / \text{漏液しなかった電池}) \times 100\}$  を表 1 に示した。

##### ②放電性能

まず、初度（製造直後）および 60℃ で 7 日間保存後のアルカリ乾電池について、1000 mA、10 秒間 on および 50 秒間 off のパルス放電を 1 日 1 時間行い、終止電圧 0.9 V までの放電時間を測定した。各電池について、10 個の電池の放電時間の平均値を求め、従来例である比較例 5 の初度の結果を 100 として指数で表した。結果は表 1 に示した。

つぎに、初度（製造直後）および 60℃ で 7 日間保存後のアルカリ乾電池について、1000 mA の定電流で終止電圧 0.9 V まで連続放電し、10 個のアルカリ乾電池の放電時間の平均値を求め、従来例である比較例 5 の初度の結果を 100 として指数で表した。結果を表 1 に示した。また、500 mA、250 mA または 100 mA の定電流で同様にして評価を行ったところ、1000 mA の場合と同様の結果が得られた。

表 1

		電解液 濃度 (重量%)	75 $\mu$ m 以下 亜鉛粒子 (X重量%)	漏液率 (%)	放電性能 1		放電性能 2	
					パルス間欠放電		定電流放電	
					初度	60℃ 保存	初度	60℃ 保存
比較例 1		38.0	40	13	119	113	105	104
実 施 例	1	38.0	35	0	116	113	103	102
	2	38.0	30	0	115	113	104	101
	3	38.0	25	0	110	107	102	100
比較例 2		38.0	20	0	102	100	100	94
比較例 3		37.0	30	0	116	114	99	91
実 施 例	4	37.5	30	0	116	114	102	101
	5	38.0	30	0	115	113	102	101
	6	38.5	30	0	113	112	101	101
比 較 例	4	39.0	30	11	110	108	100	99
	5	40.0	5	3	100	98	100	98
	6	40.0	30	23	108	105	100	98

表 1 から、濃度が 37.5 ～ 38.5 重量% の KOH 水溶液を用い、かつ粒径 75  $\mu$  m 以下の第 2 の亜鉛粒子を含む亜鉛粉末を用いた場合に、漏液率が低く放電性能に優れるアルカリ乾電池が得られることがわかる。

実施例 7 ～ 26 および比較例 7 ～ 17

ここでは、図 1 に示す構造を有する本発明の実施の形態 2 に係るアルカリ乾電池を作製した。

正極合剤 2 はつぎのようにして作製した。まず、二酸化マンガんと黒

鉛とアルカリ電解液とを、90 : 6 : 1の比で混合し、得られた混合物を充分攪拌した後にフレーク状に圧縮成形した。ついで、フレーク状の正極合剤を粉砕して顆粒状の正極合剤とし、顆粒状の正極合剤を篩によって分級し、10～100メッシュの顆粒を中空円筒形に加圧成形してペレット状の正極合剤2を得た。この正極合剤4個を電池ケース1内に挿入し、加圧治具によって正極合剤2を再成形して電池ケース1の内壁に密着させた。

上記のようにして電池ケース1内に配置された正極合剤2の中央に有底円筒形のセパレータ4を配置し、セパレータ4内へ所定量のアルカリ電解液を注入した。所定時間経過後、アルカリ電解液とゲル化剤と亜鉛合金粉末とを含むゲル状負極3をセパレータ4内へ充填した。

ゲル状負極3としては、ゲル化剤であるポリアクリル酸ナトリウム1重量部、38重量%の水酸化カリウム水溶液33重量部および亜鉛粉末66重量部を含むゲル状負極を用いた。亜鉛粉末としては、その粒径が425 $\mu\text{m}$ 以下の粒度を有し、かつ、表2に示す量（Y重量%）の75 $\mu\text{m}$ 以下の第2の亜鉛粒子を含むものを用いた。

また、セパレータ4としては、ポリビニルアルコール繊維とレーヨン繊維を重量比率7 : 10で混抄した不織布であって、表2に示すトータル厚さを有するものを用いた。なお、ここで用いたセパレータの密度は0.30 g / cm<sup>3</sup>、前記セパレータを構成する繊維の繊維度は0.3デニールであった。なお、繊維の比率はこれに限られず、また、バインダーとして他の繊維を加えてもよい。

続いて、負極集電子6をゲル状負極3の中央に差し込んだ。なお、負極集電子6には、ガスケット5および負極端子を兼ねる底板7を一体化させた。

そして、電池ケース1の開口端部を、ガスケット5の端部を介して、

底板 7 の周縁部にかしめつけ、電池ケース 1 の開口部を封口した。最後に、外装ラベル 8 で電池ケース 1 の外表面を被覆して、アルカリ乾電池 LR 6 を得た。

〔評価〕

①異常放電の有無

上記のアルカリ電池をそれぞれ 10 個用意し、3.9  $\Omega$  の負荷、5 分／日および終止電圧 1.0 V の条件で間欠放電を行った。そして、放電の途中で内部短絡によって電圧が急降下して異常放電したものの個数を数えた。

ここで、終止電圧 1.0 V 以上で異常放電を生じたものを×、終止電圧 0.75 V 以上 1.0 V 未満で異常放電を生じたものを△、終止放電 0.75 V 未満まで異常放電が生じないものを○とした。結果を表 2 および 3 に示した。

②寿命

つぎに、上記初度（製造直後）のアルカリ乾電池について、1000 mA の定電流で連続放電させ、終止電圧 0.9 V までの時間（分）を計測した。表 1 の比較例 5 の時間を 100 として、結果を表 2 および 3 に示した。

③安全性

上記アルカリ乾電池 4 個をリード線で直列に接続して短絡させ、破裂した電池の個数を数えた。結果を表 2 および 3 に示した。



表 2

		セパレータ 厚さ(μm)	75 μm以下 亜鉛粒子(Y重量%)	異常放電			定電流 放電	安全性
				×	△	○		
比較例7		320	15	0	1	9	93	0
実施例	7		20	0	0	10	96	0
	8		25	0	0	10	98	0
	9		30	0	0	10	100	0
	10		35	0	0	10	101	0
	11		40	0	0	10	102	0
比較例8		250	15	0	1	9	98	0
実施例	12		20	0	0	10	100	0
	13		25	0	0	10	101	0
	14		30	0	0	10	102	0
	15		35	0	0	10	103	0
	16		40	0	0	10	105	0
比較例9		220	15	0	1	9	98	0
実施例	17		20	0	0	10	100	0
	18		25	0	0	10	102	0
	19		30	0	0	10	102	0
	20		35	0	0	10	103	0
	21		40	0	0	10	105	0
比較例10			50	0	0	10	108	1

表 3

		セパレータ 厚さ (μ m)	75 μ m 以下 亜鉛粒子 (Y重量%)	異常放電			定電流 放電	安全性
				×	△	○		
比較例 11		190	15	0	2	8	101	0
実 施 例	22		20	0	0	10	102	0
	23		25	0	0	10	104	0
	24		30	0	0	10	105	0
	25		35	0	0	10	108	0
	26		40	0	0	10	111	0
比 較 例	12	160	15	6	4	0	103	0
	13		20	5	5	0	105	0
	14		25	5	5	0	108	0
	15		30	4	6	0	111	0
	16		35	3	7	0	114	0
	17		40	3	6	1	116	0

表 2 および 3 から、セパレータの厚さが 1 9 0 ～ 3 2 0 μ m であり、亜鉛粉末に粒径が 7 5 μ m 以下の第 2 の亜鉛粒子が 2 0 ～ 4 0 重量%含まれていれば、電池性能に優れるアルカリ乾電池が得られることがわかった。

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明によれば、電解液の漏洩の可能性が低く、かつ放電性能に優れたアルカリ乾電池が得られる。

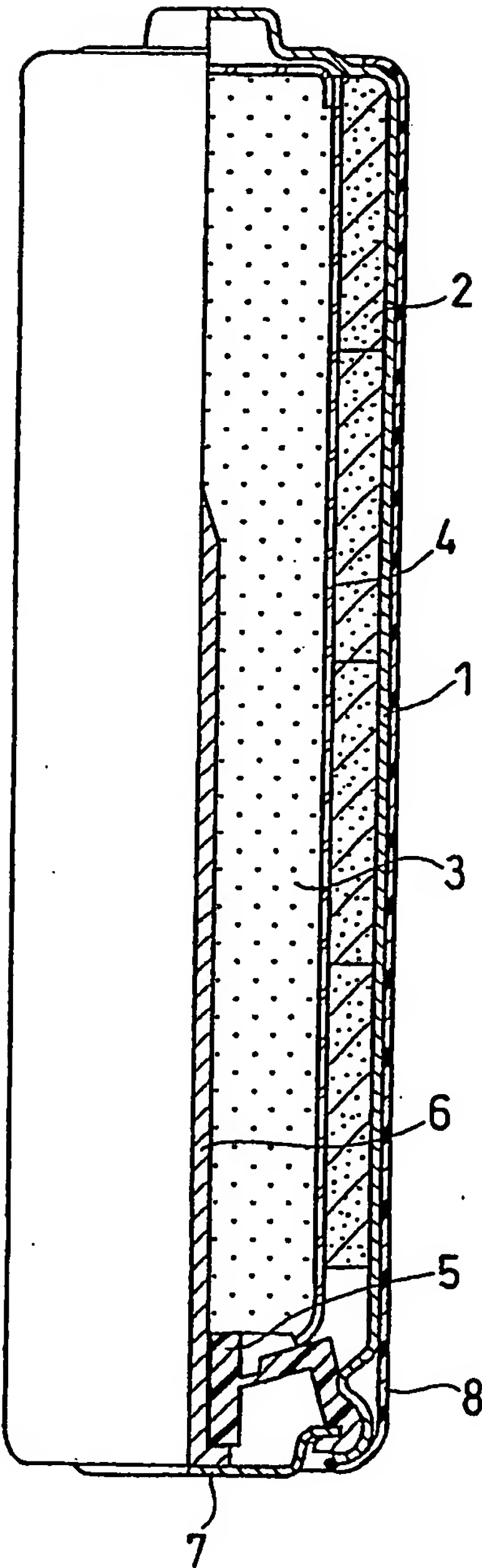
また、本発明によれば、亜鉛粉末の粒径およびセパレータの厚さをコ

ントロールすることにより、薄いセパレータを用いても内部短絡を起こしにくいアルカリ乾電池を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 亜鉛粉末を含む負極と、電解液と、セパレータと、正極とを具備し、前記亜鉛粉末が、粒径が $75\mu\text{m}$ を超え $425\mu\text{m}$ 以下の第1の亜鉛粒子を60～80重量%および粒径が $75\mu\text{m}$ 以下の第2の亜鉛粒子を40～20重量%含むアルカリ乾電池。
2. 前記亜鉛粉末が、粒径が $75\mu\text{m}$ を超え $425\mu\text{m}$ 以下の第1の亜鉛粒子を65～75重量%および粒径が $75\mu\text{m}$ 以下の第2の亜鉛粒子を35～25重量%含み、前記電解液が37.5～38.5重量%でKOHを含む請求の範囲第1項記載のアルカリ乾電池。
3. 前記セパレータの厚さが $190\sim 320\mu\text{m}$ である請求の範囲第1項記載のアルカリ乾電池。
4. 前記セパレータの密度が $0.25\sim 0.35\text{g}/\text{cm}^3$ である請求の範囲第3項記載のアルカリ乾電池。
5. 前記セパレータが、0.5デニール以下の繊度を有する繊維で構成されている請求の範囲第3項記載のアルカリ乾電池。
6. 前記亜鉛粉末が、粒径が $75\mu\text{m}$ を超え $425\mu\text{m}$ 以下の第1の亜鉛粒子を65～75重量%および粒径が $75\mu\text{m}$ 以下の第2の亜鉛粒子を35～25重量%含み、前記電解液が37.5～38.5重量%でKOHを含み、前記セパレータの厚さが $190\sim 320\mu\text{m}$ である請求の範囲第1項記載のアルカリ乾電池。

FIG. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04827

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/06, H01M6/06, H01M2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/06, H01M4/42, H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 58-112254 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 July, 1983 (04.07.83), Page 1, lower left column, lines 4 to 12; page 2, lower left column, line 11 to lower right column, line 6 (Family: none)	1 3, 4, 5 2, 6
X Y A	JP 57-182972 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 November, 1982 (11.11.82), Page 1, lower left column, lines 4 to 14; page 2, upper right column, lines 3 to 17; page 2, lower right column, lines 7 to 14 (Family: none)	1 3, 4, 5 2, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search  
 25 June, 2002 (25.06.02)

 Date of mailing of the international search report  
 27 August, 2002 (27.08.02)

 Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04827

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-257755 A (Daiwabo Create Kabushiki Kaisha), 18 November, 1991 (18.11.91), Table 1 (Family: none)	3
Y	JP 11-111256 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 23 April, 1999 (23.04.99), Par. Nos. [0018] to [0019] (Family: none)	3, 4
Y	JP 2001-155707 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 08 June, 2001 (08.06.01), Par. No. [0003] (Family: none)	4
Y	JP 5-335006 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 December, 1993 (17.12.93), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	3, 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04827

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

For a group of inventions to fulfill the requirement of unity of invention, there must exist "special technical features" for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

A duplicated technical feature in claims 1 and 2 that "an alkaline dry battery comprising an anode containing zinc powder, an electrolyte, a separator and an anode, wherein zinc powder includes 65-75 wt.% of first zinc particles having particle sizes larger than 75  $\mu\text{m}$  and up to 425  $\mu\text{m}$ , and 25-35 wt.% of second particles having particle sizes up to 75  $\mu\text{m}$ " is described in the prior art documents, JP 58-112254 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) 1983. 07. 04, especially in an item of the embodiment 2, and JP 57-182972 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) 1982. 11. 11, especially in a lower right column, etc., page 2, and therefore it is not qualified as "a special technical feature".

Therefore, there exist among claims 1-6 no "special technical features" for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept. Accordingly, the group of inventions described in claims 1-6 are considered as not fulfilling the requirement of unity of invention.

Next, the number of inventions described in the claims of this international application will be studied. Since claims 2 and 6 specify as "special technical features" "an alkaline dry battery, wherein the zinc powder includes 65-75 wt.% of first zinc particles having particle sizes larger than 75  $\mu\text{m}$  and up to 425  $\mu\text{m}$  and 25-35 wt.% of second particles having particle sizes up to 75  $\mu\text{m}$ , and the electrolyte accounts for 37.5-38.5 wt.% and contains KOH", and claims 4 and 5 cite claim 3, claims in this international application are considered to describe three inventions classified as claim 1, claims 2 and 6, claims 3-5.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04827

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).


## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(see extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO2/04827	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> H01M4/06 H01M6/06 H01M2/16			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> H01M4/06 H01M4/42 H01M2/16			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年			
日本国公開実用新案公報 1971-2002年			
日本国登録実用新案公報 1994-2002年			
日本国実用新案登録公報 1996-2002年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y A	JP 58-112254 A (松下電器産業株式会社) 1983.07.04, 第1頁, 左下欄, 第4~12行, 及び, 第2頁, 左下欄, 第11行 ~右下欄, 第6行 (ファミリーなし)	1 3, 4, 5 2, 6	
X Y A	JP 57-182972 A (松下電器産業株式会社) 1982.11.11, 第1頁, 左下欄, 第4~14行, 及び, 第2頁, 右上欄, 第3~1 7行, 及び, 右下欄, 第7~14行 (ファミリーなし)	1 3, 4, 5 2, 6	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー			
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		の日の後に公表された文献	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 25.06.02		国際調査報告の発送日 27.08.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 青木千歌子  電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 3-257755 A (ダイワボウ・クリエイト株式会社) 1991. 11. 18, 第1表 (ファミリーなし)	3
Y	J P 11-111256 A (東芝電池株式会社) 1999. 04. 23, 段落番号【0018】～【0019】 (ファミリーなし)	3, 4
Y	J P 2001-155707 A (東芝電池株式会社) 2001. 06. 08, 段落番号【0003】 (ファミリーなし)	4
Y	J P 5-335006 A (松下電器産業株式会社) 1993. 12. 17, 【特許請求の範囲】, 段落番号【0015】 (ファミリーなし)	3, 5

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。

請求の範囲1及び2の重複する技術的特徴「亜鉛粉末を含む負極と、電解液と、セパレータと、正極とを具備し、前記亜鉛粉末が、粒径が $75\mu\text{m}$ を超え $425\mu\text{m}$ 以下の第1の亜鉛粒子を $65\sim 75$ 重量%および粒径が $75\mu\text{m}$ 以下の第2の亜鉛粒子を $35\sim 25$ 重量%含むアルカリ乾電池」は、先行技術文献であるJP 58-112254 A（松下電器産業株式会社）1983.07.04の特に実施例2の項、JP 57-182972 A（松下電器産業株式会社）1982.11.11の特に特に第2頁の右下欄等に記載されており、「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1-6に記載されている一群の発明には、それらを単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」が存在しないことになる。したがって、請求の範囲1-6に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満足しないものと認められる。

そこで、この国際出願の請求の範囲に記載されている発明の数について検討すると、請求の範囲2と6は「前記亜鉛粉末が、粒径が $75\mu\text{m}$ を超え $425\mu\text{m}$ 以下の第1の亜鉛粒子を $65\sim 75$ 重量%および粒径が $75\mu\text{m}$ 以下の第2の亜鉛粒子を $35\sim 25$ 重量%含み、前記電解液が $37.5\sim 38.5$ 重量%でKOHを含むアルカリ乾電池」であることを「特別な技術的特徴」とし、請求の範囲4及び5は請求の範囲3を引用しているから、この国際出願の請求の範囲には、1, 2と6, 3-5に区分される3個の発明が記載されているものと認められる。



## 第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (P C T 1 7 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって P C T 規則 6. 4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

## 第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページに続く。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。